

⑩

Int. Cl. 2:

⑪ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

D1
G 01 N 27/62

H 01 J 39/34

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 2845780 A1

⑫

Offenlegungsschrift 28 45 780

⑬

Aktenzeichen:

P 28 45 780.9

⑭

Anmeldetag:

20. 10. 78

⑮

Offenlegungstag:

26. 4. 79

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

20. 10. 77 Japan P 126455-77

⑳

Bezeichnung:

Probenhalteelement für Massenspektrometer und dessen Verwendung

㉑

Anmelder:

Shionogi & Co., Ltd., Osaka (Japan)

㉒

Vertreter:

Jung, E., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Schirdewahn, J., Dipl.-Phys. Dr.rer.net.; Schmitt-Nilson, G., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

㉓

Erfinder:

Nakagawa, Yuzo, Suits, Osaka; Iwateni, Kouji, Amagasaki, Hyogo; Kadono, Tetsuro, Neyagawa, Osaka (Japan)

DE 2845780 A1

2845780

-A-

A n s p r ü c h e

1. Probenhalteelement für Massenspektrometer, gekennzeichnet durch ein poröses, gasdurchlässiges Aggregat (2) aus mindestens einem Gerüstteil einer feinverteilten anorganischen, feuерfesten, elektrisch isolierenden Substanz mit einem Hohlraumverhältnis von 15% bis 70%.

2. Probenhalteelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hohlraumverhältnis 25% bis 60% ist.

3. Probenhalteelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gerüstteil Glas ist.

4. Probenhalteelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gerüstteil ein keramisches Material ist.

909817/0925

2845780

5. Probenhalteelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß der Gerüstteil
chromatographisch aktiv adsorbierend ist oder ein chromat-
ographisch aktives Adsorbens ist.

6. Probenhalteelement nach einem der vorhergehenden
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die feinverteilte
anorganische Substanz in Form feiner Teilchen oder feiner Fä-
den vorliegt und zu dem Aggregat mit einer großen Anzahl fei-
ner Poren gesintert ist.

7. Probenhalteelement nach einem der Ansprüche 1-5,
dadurch gekennzeichnet, daß das Aggregat ein
komprimierter Körper aus den feinen Teilchen des Gerüstteils
ist, in dem eine große Anzahl feiner Poren beibehalten ist.

8. Probenhalteelement nach einem der vorhergehenden
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des
Gerüstteils mindestens teilweise silyliert ist.

9. Probenhalteelement nach einem der Ansprüche
1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß Teilchen eines
chromatographisch aktiven Adsorbens von den Poren umfangen ge-
halten sind.

809817/0925

2845780

10. Probenhalteelement nach einem der Ansprüche 1-9,
dadurch gekennzeichnet, daß Teilchen eines
fluoreszierenden Stoffs auch innerhalb der Poren umfangen ge-
halten sind.

11. Probenhalteelement nach einem der vorhergehenden
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß das Aggregat (2)
an der Spitze einer festen Stützstange (1) befestigt ist.

12. Probenhalteelement nach einem der Ansprüche 1-11,
dadurch gekennzeichnet, daß das Aggregat so ge-
formt ist, daß es mindestens einen Teil einer festen Stütz-
stange umgibt.

13. Probenhalteelement nach Anspruch 11 und 12,
dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitts-
durchmesser des Spitzenbereichs der festen Stütze kleiner ist
als der des Fußbereichs, die mit einem Halterungsteil einer
Probeneinführsonde eines Massenspektrometers in Eingriff
bringbar ist.

14. Probenhalteelement nach einem der Ansprüche
1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Aggre-
gat als ein Stopfen zum Verschließen eines offenen Endes einer
festen röhrförmigen Stütze (6) ausgebildet ist, die einen Fuß-

909817/0925

2845780

bereich mit einem abdichtbaren offenen Ende hat.

15. Probenhalteelement nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein zusätzliches Aggregat, welches ein chromatographisch aktives Adsorbens aufweist, in der Nähe des Aggregats angeordnet ist, welches das offene Ende abdichtet.

16. Probenhalteelement nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein zusätzliches Aggregat innerhalb der rohrförmigen Stütze mit Abstand vom Aggregat an der Spitze angeordnet ist.

17. Probenhalteelement nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein chromatographisch aktives Adsorbens in den Raum zwischen dem Aggregat an der Spitze und dem zusätzlichen Aggregat eingefüllt ist.

18. Probenhalteelement nach einem der Ansprüche 14 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnittsdurchmesser des Spitzbereichs der rohrförmigen Stütze kleiner ist als der des Fußbereichs.

19. Anwendung des Probenhalteelements nach einem der vorhergehenden Ansprüche für quantitative massenspektrometrische Bestimmungen.

909817/0925

20. Anwendung nach Anspruch 19, bei der ein Probengemisch vor dem Ionisieren in seine Bestandteile getrennt wird.

21. Anwendung nach Anspruch 20, bei der die Trennung des Probengemisches durch Entwickeln eines Chromatogramms über das Aggregat bis zu mindestens einem Bandfleck erfolgt, der danach massenspektrometisch gemessen wird.

22. Anwendung nach Anspruch 20, bei der die Trennung des Gemisches innerhalb des Aggregats ohne Trägergas erfolgt und die Bestandteile in zeitlicher Aufeinanderfolge ionisiert und bestimmt werden.

909817/0925

DIPLO-CHEM. DR. ELISABETH JUNG
DIPLO-PHYS. DR. JÜRGEN SCHIRDEWAHN
DR.-ING. GERHARD SCHMITT-NILSON
PATENTANWÄLTE

6300 MÜNCHEN 40,
GÜLENSTRASSE 38 P.O.BOX 401488
TELEFON 34 89 87
TELEGRAMM-ADRESSE: INVENTAMÜNCHEN
TELEX 629000

2845780

u.Z.: I 938 M (Dr.SchN/mb)
F 3602 YU

20. Oktober 1978

SHIOMOGI & Co., LTD.
Osaka, Japan

Probenhalteelement für Massenspektrometer und dessen Verwendung

beanspruchte Priorität: 20. Oktober 1977 /Japan
Anmelde-Nr. 126 455/1977

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Massenspektrometrie und betrifft insbesondere ein Probenhalteelement für ein Massenspektrometer, mit dem Proben oder Substanzen, die feste Proben enthalten, und die bisher als schwer einzuführen galten, in die Vakuumkammer (Ionisationskammer) eines Massenspektrometers eingeführt werden können. Zu solchen Substanzen gehören Stoffe, die sehr stark oder sehr wenig flüchtig sind und die sehr leicht sublimieren. Auf der anderen Seite sind auch Substanzen, die schwer sublimierbar sind, schwer einzuführen. Ferner betrifft die Erfindung ein Probenhalteelement, welches nicht nur die qualitative

909817/0925

Identifikation sondern auch die quantitative Determination der jeweiligen, in einem Probengemisch enthaltenen Substanzen ermöglicht, welches in einem vorhergehenden Schritt schwer in die einzelnen Substanzen zu trennen ist.

Meistens ist unter verschiedenen bekannten Arten zum Einführen der Probe mittels einer herkömmlichen Sonde auf dem Gebiet der Massenspektrometrie eine indirekte Wärmeeinführungsmethode angewandt worden, bei der ein Behälter für erhitztes Gas von großer Kapazität an eine Ionenquelle angeschlossen ist. Diesem Verfahren haftet jedoch u.a. der Nachteil an, daß ein verbleibender Effekt des zuvor gemessenen Materials die anschließend zu bestimmende Probe beeinträchtigt. Bei normalen organischen Verbindungen ist dies ziemlich häufig der Fall. Außerdem besteht eine große Wahrscheinlichkeit, daß die Verbindung auf ihrem langen Weg durch eine langgestreckte Rohrleitung, die auf hoher Temperatur gehalten wird, sich verschlechtert oder zersetzt, so daß die Anwendung der Massenspektrometrie auf gewisse Arten von Substanzen beschränkt war.

Angesichts der Umstände ist in neuerer Zeit die sogenannte direkte Einführungsmethode entwickelt worden, die jetzt überwiegt. Eine herkömmliche Probensonde zur Verwendung bei diesem Verfahren weist eine Stange auf, die einen einfachen becherförmigen Hohlraum zur Aufnahme einer Probe an ihrer Spitze hat. Sollte eine Flüssigkeitsprobe von besonders großer Flüchtigkeit untersucht werden, so muß die unweiger-

909817/0925

-8-
2845780

lich auftretende aber unerwünschte sofortige Verdampfung unterdrückt oder zumindest verzögert werden, indem der Hohlraum mit einem Stoff, wie Asbest verstopft wird, obwohl dies wegen der vermuteten starken karzinogenen Wirkung als schädlich für das Bedienungspersonal betrachtet werden kann.

Auch bei kontrollierter Handhabung kann jedoch das Verfahren der Anwendung dieser Sonde zu ungenauen quantitativen Werten in der Bestimmung führen, weil möglicherweise die Ionisierung der Probe unzureichend ist. Außerdem dispergiert manchmal das Stopfmaterial und verunreinigt die Umgebung um die Einrichtung während des Evakuierungsvorganges der Ionenquelle nach dem Einführen der Probe. Wenn die Handhabung zu einer Verunreinigung durch das Stopfmaterial führt, ist unter Umständen eine Erhöhung des Rauschpegels des Signals unvermeidbar.

Der Bereich an Proben, die durch die Massenspektrometrie identifiziert und bestimmt werden können, ist durch die Anwendung des sogenannten "GC-MS"-Systems stark erweitert worden. Hierbei handelt es sich um eine Kombination aus Massenspektrometrie mit einer (vorgeschalteten) Trenneinrichtung mittels Gaschromatographie. Selbst wenn man die hohen Kosten der GC-MS-Vorrichtungen hinnehmen kann, hat dies System einen großen Nachteil, denn es eignet sich nicht für die Handhabung instabiler Substanzen, die durch die während der Gaschromatographie aufgebrachte Wärme stark zersetzt werden können. In diesen Fällen ist häufig ein zusätzlicher Vorgang einer che-

909817/0925

-9-
2845780

mischen Abwandlung vor der Gaschromatographie, beispielsweise eine Silylierung oder Acylierung nötig, um die genannte Wärmezersetzung zu vermeiden.

Die Erfindung schafft demgegenüber ein Probenhaltelement für Massenspektrometer, mit dem Proben eingeführt werden können, die schwer direkt in die Ionisationskammer des Massenspektrometers einführbar sind. Gemäß der Erfindung wird auch ein Probenhalteelement geschaffen, welches es jedem beliebigen Massenspektrometer ermöglicht, eine Funktion ähnlich der GC-MS-Vorrichtung zu erfüllen und Gemischproben ohne vorhergehenden Trennschritt zu behandeln.

Ferner wird erfindungsgemäß ein Verfahren der Massenspektrometrie geschaffen, mit dem die quantitative Bestimmung von Substanzen möglich ist, die bisher mit einem herkömmlichen Massenspektrometer schwer zu untersuchen waren.

Ferner schafft die Erfindung ein Verfahren der Massenspektrometrie, mit dem Gemischproben vor der Massenspektrometrie in ihre jeweiligen Bestandteile getrennt werden können.

Mit der Erfindung können also quantitative Bestimmungen mittels Massenspektrometrie an Substanzen vorgenommen werden, die bisher nur schwer zu untersuchen waren. Dies ermöglicht das erfindungsgemäße Probenhaltelement, welches aus einem porösen und gasdurchlässigen Aggregat aus einem Gerüstteil zusammengesetzt ist, der feuерfest und elektrisch iso-

909817/0925

2845780

lierend ist. Dabei wird eine deutliche Verbesserung der Empfindlichkeit und Genauigkeit erzielt. Die Bestimmung von Probengemischen auf ihre jeweiligen Bestandteile wird auch ohne jeglichen vorhergehenden Trennschritt ermöglicht.

Gemäß der Erfindung wird ein Probenhalteelement für Massenspektrometer geschaffen, welches ein poröses und gasdurchlässiges Aggregat aus mindestens einem Gerüstteil einer feinverteilten, anorganischen, feuerfesten und elektrisch isolierenden Substanz mit einem Hohlraumverhältnis im Bereich von 15% bis 70%, vorzugsweise von 25% bis 60% aufweist.

Zum besseren Verständnis sollen einige in der Beschreibung und den Ansprüchen verwendete Ausdrücke näher definiert werden.

1.) Poröses Aggregat

Ein poröser, feiner Körper, der durch Kompression oder Sintern eine gegebene Gestalt einhält. Es kann einen gesinterten Körper aus feinen Teilchen oder dünnen Strängen oder Fäden, einen gasdurchlässigen keramischen Stoff, wie poröses Porzellan und einen komprimierten Körper aus Metalloxiden aufweisen.

2.) Gerüstteil

Stoffe, die den Rahmen des Aggregats bilden, um die gegebene Gestalt einzuhalten. Dazu gehören Gläser (Natrium-Calciumcarbonat-Gläser, Borsilikatgläser, Gläser mit hohem Silikatgehalt und Bleigläser), kera-

909817/0925

- 11 -
2845780

mische Stoffe (Metalloxide für die Tonindustrie, wie Ton, Kaolin und Aluminiumoxid, Kieselgur, Siliziumdioxid, Gips, Talkum und Kaliumbromid). Sie können von beliebiger Gestalt sein, einschließlich feiner Teilchen (Verteilungsbereiche von 1/- bis 50/-) und dünner Fäden oder Stränge (insbesondere im Fall von Glas).

3.) Feinverteilte Substanz

Unter diesen Ausdruck fallen alle feinen pulvriegen oder fadenförmigen und fasrigen Substanzen, die kristallin oder amorph sein können.

4.) Hohlraumverhältnis

Ein volumetrisches Verhältnis zwischen allen (Hohl)-Räumen, die das Aggregat aufweist, und dem Volumen des Gesamttaggregats, errechnet auf der Basis des eigentlichen spezifischen Gewichts des Gerüstteils und ausgedrückt als Prozentsatz des Raums für ein gegebenes Volumen des Aggregats.

5.) Sintern

Erhitzen des Gerüstteils auf eine Temperatur und während einer Zeitspanne, die ausreicht, um die Oberflächen der Teilchen oder dünnen Fäden zum Haften aneinander zu veranlassen. Die Temperatur liegt jedoch etwas niedriger als die Temperatur, bei der das Schmelzen des Körpers des Gerüstteils beginnt, z.B. ca. 650° bis 750° C während etwa 3 bis 20 Minuten im Fall von Natrium-Calciumcarbonat-Glas. Temperatur und Dauer hängen vom Stoff und der Abmessung, Teilchen-

größe oder Querschnittsdurchmesser des Fadens ab.

6.) Komprimierter Körper

Ein Aggregatkörper, der durch Komprimieren oder Prägen des Gerüstteils durch Anwendung einer beliebigen Presseinrichtung, beispielsweise einer Tablettiermaschine gebildet wird. Normalerweise reicht ein Druck bis zu 200 kg/cm² zum Komprimieren aus, und der Zusammenhalt des Gerüstteils wird durch van der Waalskräfte eingehalten. Wahlweise kann auch ein Hilfsbindemittel, wie Gips oder Talkum benutzt werden.

7.) Poren

Innerhalb des porösen Aggregats gebildete Leerstellen oder Hohlräume. Sie sind zumindest teilweise miteinander verbunden und haben einen Innendurchmesser von 10 m μ bis 100 m μ . Die Dimension der Poren oder Porengröße ist durch Wahl der Größe des Gerüstteils und der Bedingungen beim Aggregationsvorgang ebenso wie durch die Art des Hilfsmittels, z.B. eines Adsorbens einstellbar.

8.) Silylierung

Bei einer Alkylsilylierung, z.B. Methylsilylierung reagiert die Silanolgruppe mit der Oberfläche des Stoffs des Gerüstteils, insbesondere mit Glas und bildet einen ständigen, wasserabstoßenden oder inertnen Film auf der Oberfläche. Insgesamt kann für die Alkylsilylierung einer Glasoberfläche Dimethyldichlorsilan, Methyltrichlorsilan oder eine Mischung derselben verwendet werden. Das silylierte Aggregat eignet sich be-

sonders gut für die Messung von Verbindungen mit hoher Polarität, z.B. für Saccharide (Zucker), Oligopeptide und Alkaloide.

9.) Chromatographisch aktives Adsorbens

Dieser Ausdruck soll in der vorliegenden Beschreibung und den Ansprüchen ein Adsorbens für die Dünnschichtchromatographie bezeichnen. Beispiele dafür sind Silikagel, Aluminiumoxide, Kieselgur, Zeolithe, Magnesiumsilikate und poröses Glaspulver, welches durch Behandeln eines Glases mit hohem Silikatgehalt mit einer Säure und Entfernen säurelöslicher Bestandteile daraus erhalten werden kann, wobei unzählige Poren gebildet werden. Als Beispiel sei ein Stoff mit der Handelsbezeichnung "Porous Vycor" genannt, den die Corning Glass Works, V.St.A. vertreiben. Wenn das Adsorbens eine dehydrierende katalytische Aktivität hat, wird die Benutzung des Adsorbens bei einer Probe mit Verbindungen, die leicht einer dehydrierenden Reaktion unterliegen, vorzugsweise vermieden. Das Adsorbens kann eine durchschnittliche Größenverteilung haben, die etwa der des Gerüstteils vergleichbar ist und kann von den Poren und zwischen den Teilchen des Gerüstteils umfangen gehalten werden. In diesem Sinn soll mit "umfangen gehalten" auch ausgedrückt werden, daß die Teilchen des Adsorbens innig an den Oberflächen des Gerüstteils anhaften und darin eingebettet sein können, ohne daß sie jedoch wesent-

lich an wirksamem Oberflächenbereich eingebüßt haben oder daß ihre chromatographische Aktivität, d.h. ihre Leistung als-Adsorbens nachteilig beeinflußt ist, sondern daß sie ihre Oberfläche wirksam als Adsorbens beibehalten. Das Adsorbens kann im Gemisch in einem Gewichtsverhältnis zum Gerüstteil von 1:30 bis ca. 1:1 enthalten sein. Zusätzlich zu diesen kann ein Füllstoff für Säulen, wie er in der Gaschromatographie verwendet wird, als Beispiel für weitere Stoffe dienen, die chromatographische Aktivität haben, siehe Anspruch 17.

10.) Fluoreszierender Stoff

Es ist jede kristalline, aktivierbare, fluoreszierende Substanz verwendbar, die bei Erregung mit Ultraviolettröhren sichtbares Licht abgeben kann und dann zum Identifizieren und Lokalisieren einer Substanz dient, die kein Absorptionsband innerhalb des sichtbaren Strahlenspektrums hat und von Natur aus farblos ist aber ein Absorptionsband innerhalb des Ultraviolettspektrums hat, und zwar vor der tatsächlichen Massenspektrometrie. Die Menge an fluoreszierendem Stoff kann von ca. 1/10 bis ca. 1/30 des Gewichts des Gerüstteils ausmachen. Der fluoreszierende Stoff kann entweder vorgemischt und in das Adsorbens eingebracht sein (z.B. Merck: Silica Gel GF), oder es kann sich um einen gesonderten Stoff handeln, der von den Poren ebenso wie die Adsorbensteilchen und zusammen mit diesen umfangen gehalten wird.

Wenn der Stoff des Gerüstteils selbst Licht abgeben kann, d.h. wenn er als fluoreszierender Stoff dienen kann, ist eine ähnliche Wirkung des Aggregats selbst ohne zusätzlichen Einbau eines fluoreszierenden Stoffs zu erwarten. Als Beispiel für einen solchen Stoff seien ionische lumineszierende Gläser genannt, z.B. Uranglas, welches ca. 2 Gew.% an U_3O_8 enthält und grüne Lumineszenz aufweist oder Bleiglas, welches ca. 23 Gew.% an PbO enthält und blaue Lumineszenz aufweist.

11.) Feste Stützstange (siehe Anspruch 11)

Eine Stange die eine Gestalt etwa ähnlich der einer herkömmlichen Sonde für Massenspektrometer hat aber an ihrer Spitze ein fest angebrachtes poröses Aggregat trägt, wie in Fig. 1A und 1A' gezeigt. Normalerweise wird eine Quarzstange benutzt, die sich durch hohe Feuerfestigkeit auszeichnet. Wenn die Feuerfestigkeit nicht besonders erforderlich ist, kann die Stange jedoch aus einem beliebigen Glas bestehen. Ist der Werkstoff der gleiche wie der des Gerüstteils, so erfolgt die Befestigung vorzugsweise durch Schweißen; die Stange kann aber auch aus einem anderen Werkstoff bestehen als der Gerüstteil. In diesem Fall kann die Verbindung mit einem speziellen Klebemittel, z.B. mit "Sumiceram" der Sumitomo Chemical Co., Ltd. erfolgen.

12.) Feste Stützstange (siehe Anspruch 12)

Eine Stützstange, deren Außenfläche zum größten Teil

909817/0925

COPY

2845780

mit einer Schicht des Aggregats bedeckt ist, siehe Fig. 1B, und die den üblicherweise in einem Flammenionisierungsdetektor (Flame Ionization Detector (FID)) benutzten nahezu ähnlich ist. Einzelheiten zur Herstellung einer solchen Stange und deren Anwendung auf anderen Gebieten sind zumindest teilweise in folgenden Patenten offenbart: US-PS 3 839 205, GB-PS 1 390 258 oder F-PS 2 152 142 (Äquivalente Patente). Für die Stange sind jedoch auch verschiedene andere Gläser als Quarz verwendbar, da auf diesem Gebiet ein so hoher Grad an Feuerfestigkeit wie beim FID-Verfahren (Flammenionisationsdetektor - Flame Ionization Detector) meistens nicht nötig ist. Ein Probenhalteelement dieser Art hat einen weiteren Vorteil, denn es kann in einer herkömmlichen aufsteigenden Entwicklung zur Herstellung eines Chromatogramms benutzt werden, welches der Bedienungsperson eine vorläufige Identifizierung der zu bestimmenden Substanzen im Probenge misch ermöglicht, welches in seine Bestandteile zerlegt wird. Die besonderen Zonen des Aggregats, die die jeweiligen Substanzen tragen, können in Fragmente zerteilt oder zerschnitten werden, die dann jeweils einzeln in die Ionisierungskammer des Massenspektrometers zur quantitativen Auswertung eingeführt werden.

13.) Festes Stützrohr (siehe Anspruch 14)

Ein durchgehendes Rohr, das mindestens eins der genannten Aggregate an der Spitze durch eine Schweiß- oder Klebeverbindung aufnehmen kann. Der entgegengesetzte Fußbereich hat ein offenes Ende und ist mit

909817/0925

der Klammer oder dem Halterungsteil einer Direkt-Probeineinführsonde des Massenspektrometers in Eingriff bringbar. Das Stützrohr kann aus einem beliebigen feuerfesten Stoff hergestellt sein, der elektrisch isolierend ist, z.B. Quarz, Borsilikatglas. Wenn der Gerüstteil Glas ist, wird das gleiche Material wegen der Zweckmäßigkeit des Schweißvorganges bevorzugt.

14.) Abdichtbar

Das offene Ende des Fußbereichs der rohrförmigen Stütze muß nach dem Füllen mit der Probe luftdicht abgeschlossen werden. Wenn der Halter wegwerfbar ist, kann das offene Ende geschmolzen werden, um in sich selbst abdichtend zu wirken. Das offene Ende kann aber auch durch einen elastischen Stopfen aus einem chemisch stabilen, wärmebeständigen Stoff hergestellt sein, z.B. aus Polytetrafluoräthylen oder Silikonkautschuk.

15.) Zusatzaggregat (siehe Anspruch 15)

Vorzugsweise wird ein komprimierter oder gesinterter Körper aus einem chromatographisch aktiven Adsorbens als Hauptbestandteil geschaffen, der sich vom porösen Aggregat an der Spitze der rohrförmigen Stütze in seinem Bestandteil unterscheidet. Zur Herstellung eines solchen Aggregats ist besonders nötig, den Außen-durchmesser an den Innendurchmesser der rohrförmigen Stütze anzupassen, damit das Aggregat mit der Innenfläche der rohrförmigen Stütze so innig wie möglich

in Berührung treten kann. Es können auch mehrere Aggregate in das Stützrohr eingeschoben und darin aufgestapelt werden, wenn die Länge eines einzigen Sticks für den beabsichtigten Trennvorgang nicht ausreicht.

16.) Zusatzaggregat (siehe Anspruch 16)

Hierfür kann ein anderer oder der gleiche Bestandteil und in der gleichen Größe verwendet werden, wie für das Aggregat an der Spitze. Die Dimensionen der Poren, d.h. die Porengröße und die Anordnung des Zusatzaggregats im Verhältnis zum Spaltenaggregat sowie die Anzahl zusätzlicher Aggregate kann so gewählt werden, daß für die zu untersuchende Probe und die Umstände bei der Massenspektrometrie die bestmöglichen Bedingungen geschaffen werden.

17.) Querschnittsdurchmesser (siehe Anspruch 15 und 18)

Der Fußbereich der Stützstange bzw. des Stützrohres muß so gewählt sein, daß er den Abmessungen zum Begriff mit dem Halterungsteil der Probeneinführsonde des Massenspektrometers entspricht, d.h. ca. 3 mm. Wenn das Element beim sogenannten In-Strahl-System (In-Beam-System) verwendet wird, bei dem die Probe dem intensiven Elektronenstrahl unmittelbar ausgesetzt ist, sollte der Spitzenbereich des Elements in eine Probengaseinführöffnung, mit einem Durchmesser von ca. 1,5 mm in der Ionisierungskammer eindringen können. Deshalb muß der Durchmesser des Spitzenbereichs kleiner sein als der des Fußbereichs. Das ist jedoch

nicht wichtig, wenn der Aufbau der Ionenquelle abgewandelt ist, wie bei der Felddesorption (Field-Desorption (FD)).

Im folgenden ist die Erfindung mit weiteren vorteilhaften Einzelheiten anhand schematisch dargestellter Ausführungsbeispiele näher erläutert. In den Zeichnungen zeigt:

Fig. 1 eine Sammlung von Querschnitten durch Probenhalteelemente gemäß der Erfindung, die als A bis F bezeichnet sind;

Fig. 2 bis 21 grafische Darstellungen der mit den gezeigten Probenhalteelementen erhaltenen Meßergebnisse.

In Fig. 1 ist das grundlegende Ausführungsbeispiel A gezeigt, welches ein an der Spitze einer festen Stützstange 1 durch Adhäsion oder Schweißen befestigtes poröses Aggregat 2 aufweist. Das mit A' bezeichnete Ausführungsbeispiel ähnelt dem Ausführungsbeispiel A, ist jedoch für ein In-Strahl-Meßsystem abgewandelt.

Beim Ausführungsbeispiel B ist eine feste Stützstange 1' mit einer Schicht eines porösen Aggregats 2 bedeckt und eignet sich für die Entwicklung eines Chromatogramms durch eine beliebige aufsteigende Lösung, wie das bei der Dünnschichtchromatographie der Fall ist. Hierbei kann die zu identifi-

- 15 -
20
2845780

zierende Substanz in der Probe in einer bestimmten Zone getrennt und konzentriert werden, die einen Bandfleck 3 gemäß dem spezifischen Rf-Wert enthält. Wenn der Fleck sichtbar ist, kann die den Fleck enthaltende Zone ausgeschnitten werden, um sie zum Aggregat des Elements gemäß der Erfindung zu machen, wie durch den Pfeil b' angedeutet. Der ausgeschnittene Bereich B' kann natürlich so angeordnet werden, daß er vom Halterungs- teil der Direkt-Probeneinführsonde so gehalten wird, daß der Fleck 3 über die Spitze des Halterungsteils hinausragt und danach in einem Massenspektrometer bearbeitet wird. Es ist selbstverständlich, daß das Lösungsmittel vor der Massenspektrometrie durch Verdampfen entfernt werden muß. Wenn im Chromatogramm als Ergebnis der Entwicklung einer Gemischprobe eine Vielzahl von Flecken auftaucht, kann das Aggregat in eine Vielzahl von Zonen unterteilt werden, die gesondert in die Ionisierungskammer eingeführt werden.

Eine Sichtprüfung und willkürliche Beschneidung der jeweiligen Zonen, die die zu identifizierende Substanz tragen, welche kein Absorptionsband im sichtbaren Bereich hat und von Natur aus farblos ist, wird dann bei einem Element ähnlicher Art, welches jedoch einen fluoreszierenden Stoff als Bestandteil seines Aggregats enthält, durch ultraviolette Bestrahlung ermöglicht.

Das Ausführungsbeispiel B" ist eine Abwandlung des Ausführungsbeispiels B, bei dem der Durchmesser des Aggregat-

bereichs B' viel kleiner ist als der Innendurchmesser des Halterungsteils und das abgeschnittene Aggregat in ein Loch 5 eingesetzt wird, welches in einen Schaft 4 des feuerfesten Isoliermaterials, beispielsweise Quarz oder Borsilikatglas eingebohrt ist, wodurch der Eingriff mit dem Halterungsteil möglich ist. Dies Ausführungsbeispiel eignet sich besonders für das genannte In-Strahl-System. Ein weiteres Ausführungsbeispiel BB ist eine Abwandlung des Ausführungsbeispiels B, bei dem das Aggregat selbststützend ist und in der Mitte keine feste Stange aufweist. Dies Ausführungsbeispiel eignet sich für den gleichen Anwendungsfall wie B, wobei zwei getrennte Flecken 3 und 3' gezeigt sind, die in der Länge des langgestreckten Aggregats erscheinen.

Das Ausführungsbeispiel C dient zur Erläuterung eines anderen Verfahrens, bei dem ein Aggregat 2 an der Spitze einer röhrförmigen Stütze 6 befestigt ist, die vorzugsweise aus dem gleichen Material hergestellt ist wie das Aggregat. Die gebildete leere Kammer 8 eignet sich zur Aufnahme einer festen Probe, z.B. eines Kristalls oder Pulvers.

Bei der Benutzung muß das offene Ende des Fußbereichs vorher mit einem elastischen Stopfen 7 aus Polytetrafluoräthylen oder Silikonkautschuk abgedichtet werden. Es ist natürlich auch eine Dichtung durch einen Schweißvorgang möglich. Das Ausführungsbeispiel C' ist eine Abwandlung des Ausführungsbeispiels C zur Verwendung beim In-Strahl-System.

Das Ausführungsbeispiel D ist ähnlich aufgebaut wie das Ausführungsbeispiel C hat jedoch ein zusätzliches Aggregat 2' im Zwischenbereich der rohrförmigen Stütze. Diese Anordnung der Aggregate eignet sich besonders für die Messung einer flüssigen Probe, die im Raum zwischen den beiden Aggregaten enthalten sein kann. Beim Durchführen der Messung wird das zweite Aggregat 2' mit der flüssigen Probe imprägniert, die beim Durchlauf durch das erste Aggregat 2 mit entsprechendem Zeitintervall getrennt und ionisiert wird. Ein weiteres Ausführungsbeispiel D' ist eine Variante von D, die an die In-Strahl-Messung angepaßt ist. Je nach der beabsichtigten Messung kann eine Abwandlung so konstruiert sein, daß sie entweder ein langgestrecktes Aggregat 2 an der Spitze aufweist, wie durch D'' gekennzeichnet, oder daß sie ein drittes Aggregat 2''' zusätzlich zum zweiten Aggregat 2' aufweist, wie bei D''' gezeigt.

Der exakte Mechanismus des Trennens oder Fraktionierens einer Gemischprobe in ihre Bestandteile ist für den Fall noch nicht bis ins letzte geklärt, daß eines der Aggregate keinen Stoff enthält, der chromatographische Aktivität hat sondern lediglich aus einem inerten Bestandteil, wie Glas besteht und wie gezeigt angeordnet ist.

Vermutlich führt jedoch eine unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit der verschiedenen im Gemisch enthaltenen Substanzen durch die Poren des Aggregats zu einem selektiven Ausfluß und anschließender nacheinander erfolgender Ver-

dampfung der einzelnen Substanzen zum Zweck der Trennung, wenn die Molekülgrößen der Substanzen in einem entsprechenden gegenseitigen Verhältnis zur Abmessung der Poren stehen. Andererseits lässt es sich auch als reine Rektifikation durch wiederholte Destillation innerhalb der feinen Struktur der Poren bezeichnen. Vermutlich ist die erhaltene Leistung beiden Funktionen zuzuschreiben. Bestätigt ist jedoch, daß der Trennvorgang in einem für praktische Zwecke ausreichenden Ausmaß möglich ist, und daß folglich eine Trennung in einem vorhergehenden Schritt unterbleiben kann, was eine Verbesserung des quantitativen Wertes der Bestimmung ergibt, weil der Verlust an Probe begrenzt ist, der ziemlich groß wäre, wenn ein vorgeschalteter Trennschritt angewandt wird.

Das bevorzugte Hohlraumverhältnis, errechnet auf der Basis des eigentlichen spezifischen Gewichts des Gerüstteils, reicht von 15% bis 70%, vorzugsweise von 25% bis 60%, je nach der zu trennenden Substanz.

Bei einem Ausführungsbeispiel E ist ein vierter Aggregat 9 vorgesehen, welches aus einem chromatographisch aktiven Adsorbens als Hauptbestandteil besteht und den größten Teil der wirksamen Länge der Kammer 8, längs der Wärme aufgebracht werden kann, einnimmt. Mit einem solchen Element ist eine Entwicklung eines aufsteigenden Chromatogramms vom Fußbereich bei offen gehaltenem Fußbereich ebenso wie eine direkte massenspektrometrische Messung nach dem Aufbringen der Probe auf

den Fußbereich des vierten Aggregats 9 bei abgedichtetem Fußende möglich. Im zuerst genannten Fall ist das Einarbeiten eines fluoreszierenden Stoffs in das Adsorbens und die Benutzung einer rohrförmigen Stütze aus einem ultraviolette Strahlen übertragenden Glas unbedingt wichtig für eine Sichtinspektion des Bandflecks einer farblosen Substanz im Chromatogramm.

Ein Ausführungsbeispiel E' hat einen ähnlichen Aufbau wie das Ausführungsbeispiel E, jedoch ist der Fußbereich der rohrförmigen Stütze 6 auch mit dem Aggregat 2' der zweiten Art abgedichtet. In diesem Fall braucht das Adsorbens in der Kammer 8 nicht unbedingt ein Aggregat zu sein sondern ein Material, das fließfähig ist, z.B. Pulver, jedoch zu einer Säule 10 gepreßt ist.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel F ähnelt dem Ausführungsbeispiel E' unterscheidet sich jedoch darin, daß die Kammer mit einem Füllmittel für die Gaschromatographie vollgestopft ist, statt mit der gepreßten Säule des Adsorbens 10.

Messungen

Es werden Beispiele von Messungen beschrieben, die mit typischen Elementen gemäß Fig. 1 durchgeführt wurden.

1.) Element der Struktur A

- 1) Aggregat: Gesinterter Körper aus feinem Glas-pulver.

Glas: Borosilikatglas
909817/0925

Körnchengrößeverteilung: 15 μ bis 30 μ

Sintertemperatur: 830° C

Dauer: 10 Minuten (erstens) + 5,5 Minuten
(zweitens)

Hohlraumverhältnis: ca. 26%

Behandlung: Silylierung

Fertigbearbeitung: Der gesinterte Körper ist an eine Stange aus Borsilikatglas ange-schweißt, um ein Probenhaltelelement zu bilden.

ii) Gemessene Proben

a) Sulfamethoxazol (=3-(p-Aminophenyl-sulfo-namido)-5-methyl-isoxazol) und b) Testosteron. Jede der Proben wird dem gesinterten Körper als Lösung in einem inerten, flüchtigen Lö-sungsmittel, in diesem Fall Aceton zugeführt, welches vor der massenspektrometischen Messung durch Verdampfen entfernt wird. Ähnliche Ver-fahren werden bei der Messung weiterer fester Proben befolgt. (Ein anderes Lösungsmittel, z.B. Chloroform wird zweckmäßigerweise je nach der zu untersuchenden Probe verwendet. Wasser, welches in einem becherförmigen Hal-ter nie verwendet würde, kann in einigen Fäl-len auch benutzt werden).

iii) Ergebnisse

Retentionzeit : Probenheizvorrichtungs-temperatur (Sample Heater (S.H.)). Fig. 2 zeigt Kurven, die mit einem Element der Struktur A erhalten wurden, im Vergleich zu denen mit einem herkömmlichen becherförmigen Halter. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Verdampfungsrate der Probe wirksam reguliert ist (in diesem Fall beschleunigt), um die Messung dadurch zu erleichtern, daß die mögliche Wärmezersetzung der Probe verhindert oder zumindest unterdrückt wird. (die Verdampfung einer speziellen Probe kann auch verlangsamt werden). Auf die Umwandlung der Probe in eine flüchtige Verbindung, z.B. die Silylierung kann bei der Benutzung des Probenhalteelements verzichtet werden. Ähnliche Ergebnisse erhält man mit einem zusammengepreßten Aggregat aus einem Gemisch von Teilchen aus nichtglasiertem Porzellan, Aluminiumoxid, Talkum und dgl..

- iv) Die Beziehung zwischen den Verhältnissen der Mengen und der Spitzenhöhen: Es wird eine Messung von β -Phenoxy- α -methyl-benzylalkohol (und seines mit einem stabilen Isotop markierten Derivats) vorgenommen, um eine Eichkurve des Verhältnisses der Mengen gegen-

über dem Verhältnis der Spitzenhöhen bzw. Peakhöhen zu erhalten, wie Fig. 3 zeigt, worin: $H_5(D_5)$ anzeigt, daß die Verbindung dadurch markiert ist, daß ihre fünf Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt sind, d_0/d_5 das Verhältnis der Menge an markierter Verbindung zu nicht markierter Verbindung anzeigt, M^+ ein Molekülion ist, x eine unabhängige Veränderliche, Mengenverhältnis, y eine abhängige Veränderliche ($y = ax + b$ stellt eine Regressionslinie dar), und c_v gibt einen Varianzkoefizienten an.

Bei der quantitativen Bestimmung durch Massenspektrometrie ist es üblich, die Probe durch Benutzung einer Mehrfachionenfeststellungseinrichtung (Multiple Ion Detection (MID)-equipment) eines Massenspektrometers zu messen, wie das beim genannten GC-MS-System üblich ist. Die Probe kann mit einer Substanz zubereitet sein, die mit einem stabilen Isotop als interner Standardsubstanz markiert ist (oder umgekehrt kann eine nicht markierte Substanz zum Standard für die markierte Substanz gemacht werden). Die oben genannte Eichkurve wird aus einer ausgewählten Ionenintensitätskurve (siehe Fig. 7) abgeleitet, die anhand der mit Messungen gemäß dem MID-Verfahren erhaltenen Ergebnisse erstellt wird.

2.) Element der Struktur A'

- i) Aggregat: ebenso wie bei der Struktur A
- ii) Gemessene Probe: a) Phenyl-thiohydantoin-arginin-hydrochlorid (P.T.H.-Arg-HCl) und b) Benzyloxycarbonyl-glycyl-histidin-hydrazid (Z-Gly-His-NHNH_2).
iii) Angewandtes Verfahren und erzielte Ergebnisse

Die obigen Proben werden gemäß dem In-Strahl-Verfahren gemeinsam mit Vergleichsmessungen mittels eines herkömmlichen becherförmigen Halters gemessen, um Massenspektren gemäß Fig. 4 bzw. 5 zu erhalten, bei denen jeweils das untere Spektrum mit dem Probenhaltelelement gemäß der Erfindung erhalten wurde, während jeweils das obere Spektrum für den herkömmlichen Halter gilt. Die Symbole CH.V., R und B.P. bezeichnen die Ionisierungsspannung, den Abstand von der Mitte des Elektronenstrahls bzw. den Basispeak. Ein Vergleich des jeweils oberen Spektrums mit dem unteren Spektrum zeigt, daß die Empfindlichkeit der Messung beim herkömmlichen Halter um das fünffache verbessert werden muß, um an das Element gemäß der Erfindung heranzureichen, und zwar für die Probe a) bei ihrem m/e (Verhältnis von Masse zu Ladung) von mehr als 160 und für die

Probe b) bei ihrem m/e von mehr als 200.

Es zeigt sich, daß das Verfahren unter Anwendung eines erfindungsgemäßen Elements zum Analysieren thermisch nicht stabiler Substanzen geeignet ist, weil die Messung erfolgreich selbst bei niedrigeren Temperaturen der Probenheizvorrichtung (S.H.) und der Kammerheizvorrichtung (Chamber Heater (C.H.)) vorgenommen werden kann. Es sei auch noch erwähnt, daß das Element gemäß der Erfindung eine größere Menge der Probe halten kann als ein herkömmliches. In Fig. 4 ist beim oberen und unteren Spektrum ein Schema der TIM-Kurven (Total Ion Monitoring (TIM) curves) eingesetzt gezeigt. Die bei Benutzung des erfindungsgemäßen Elements erhaltenen TIM-Kurve zeigt eine deutliche scharfe Spitze.

3.) Elemente der Strukturen B-B'

- i) Stützstange: Quarz mit einem Durchmesser von 1 mm
- ii) Aggregat: Ein gesinterter Körper der unten angegebenen Zusammensetzung wird als Schicht in einer Dicke von 0,5 mm gebildet und bedeckt die Quarzstange für die Chromatographie, wie

durch B angedeutet.

Adsorbens:

a) Aluminiumoxid: neutrales Aluminiumoxid,

Typ T

b) Silica gel: "Kieselgel H, Nachstahl,

Typ 60 (10-40 μ), beide lieferbar durch
E. Merck A.G., Westdeutschland.

Glas: Borsilikatglas (Pulver unter 10 μ).

Fluoreszierender Stoff: SPD-3D erhältlich
von der Toshiba Co. Ltd., Japan.

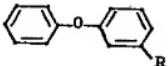
Gewichtsmäßige Zusammensetzung: Adsorbens/
Glas/fluoreszierender Stoff = 1/3/0,3

Sintern: Die Quarzstange wird in Dioxan ein-
getaucht, um mit einer Aufschämmung der obi-
gen Zusammensetzung bedeckt zu werden und sie-
ben Minuten bei 900-920° C gebrannt

Hohlraumverhältnis: ca. 51%

iii) Gemessene Probe

Gemisch aus Diphenylätherderivaten der For-
mel



wobei R -CH(CH₃)OH, -COCH₃, -CH(CH₃)Br oder
-CH(CH₃)CN bedeutet

iv) Vorläufiger Versuch

Eine aufsteigende Entwicklung des Probenge-
misches mit einem Lösungsmittel (Benzol :
Cyclohexan = 25 : 1) wird an der Stange durch-
geführt, die das Aggregat ii) trägt, danach
erfolgt eine weitere Bearbeitung nach FID
(mittels eines Thinchrograph der Firma
Iatron Laboratories, Japan), um die in Fig.
6 gezeigten Ergebnisse zu erhalten, in der
die schematische Darstellung Flecke auf dem
Stangen-Chromatogramm zeigt, während die Kur-
ve den FID-Strom anzeigt (willkürliche Skala).
Die Silikagel enthaltende gesinterte Stange
wird der anschließenden Massenspektrometrie
zugeführt, durch Ausschneiden der bestimmten
Zone, die den Fleck aus 3-Phenoxy- α -methyl-
benzylalkohol enthält, gemeinsam mit einer
Randzone zur Aufnahme auf dem Schaft des Ele-
ments gemäß Struktur B' (wenn die Stange dünn-
ner ist, wird eine Struktur gemäß B" bevor-
zugt). Fig. 7 zeigt gemäß dem MID-Verfahren
gemessene ausgewählte Ionenintensitätskurven,
die mit dem Element erhalten wurden, welches
den durch das Verfahren iv) erhaltenen Fleck
hält, im Vergleich zu der markierten Substanz.
Die obere Kurve (m/e 219) stellt die D_5 -Ver-
bindung dar, während die untere Kurve (m/e
 214) für die H_5 -Verbindung gilt. Durch dieses,

909817/0925

Verfahren erhaltene Eichkurven sind in Fig. 8 gezeigt, in der auch die gemäß dem herkömmlichen Verfahren erhaltene Kurve enthalten ist.

Wie schon gesagt kann die Trennung eines Gemisches, welches Verbindungen enthalten kann, die sich im GC-Verfahren leicht thermisch zersetzen, mit einem Element der Struktur B bei Zimmertemperatur mit größerer Sicherheit und Genauigkeit durchgeführt werden. Gefahren hinsichtlich der Verringerung der Probenmenge und unerwünschter Oxidation können dadurch vermieden werden, daß der Abschabvorgang wegfällt, der bei der Dünnschichtchromatographie naturgegeben nötig ist, so daß eine genauere quantitative Auswertung sichergestellt ist.

4. Elemente der Strukturen C-G'

- i) Aggregat: Identisch mit dem der Struktur A
- ii) Rohrförmige Stütze: Borsilikatglas mit einem Außendurchmesser von 3 mm, fertigbearbeitet wie durch C angedeutet
- iii) Gemessene Probe zum Erhalt ihrer TIM-Tabellen
 - a) ein Gemisch aus Naphtalin (I) und Cholesterin (II) (Fig. 9) und
 - b) Naphtalin (Fig. 10).

Die Messungen werden mit einer Probenheizvorrichtungstemperatur (S.H.) von 170° C vorgenommen und die Ergebnisse

im Gegensatz zu denen mit einem herkömmlichen becherförmigen Halter aufgezeichnet. Es zeigt sich, daß ein Gemisch, welches noch niemals in einem Massenspektrometer getrennt wurde, getrennt werden kann (Fig. 9), und daß eine Verbindung, die wegen ihrer außerordentlich starken Sublimierungseigenschaft schwer zu messen ist, mittels des Probenhalteelements gemäß der Erfindung auch leicht meßbar ist (Fig. 10).

Ferner zeigt sich, daß das Element der Struktur C zum Messen pulvriger, kristalliner Proben insbesondere für Gemische geeignet ist, die sonst einen vorhergehenden Trennschritt erfordern, und daß es eine Verbindung ionisieren kann, die sehr leicht sublimiert, unter adequater Regulierung dieser Eigenschaft. Das Element der Struktur C', welches für Instrahl-Messung abgewandelt ist, ergab das gleiche Ergebnis.

Es wurde eine weitere Serie von Messungen an einem Probengemisch aus Naphtalin (I) und 3-Acetyl-diphenyläther (II) mit Elementen der Strukturen C und C' vorgenommen, um die in den TIM-Tabellen gemäß Fig. 11, 12 und 13 gezeigten Ergebnisse zu erzielen. In diesem Fall werden jedoch die gesinterten Aggregate aus Normalglasplättchen (unter 10 μ) in einem Zylinder mit einem Durchmesser von 2,0 mm und einer Länge von 25,0 mm geformt, der mit einer festen Glasschicht in einer Dicke von 0,5 mm bedeckt und so geformt ist, daß sich ein Element der Struktur C ergibt und zu einer rechteckigen Stange (1,0 x 1,0 x 20,0 mm) geformt, die mit der gleichen festen Glasschicht bedeckt ist und, wenn sie fertig ist, der Struk-

tur G' entspricht.

Messungen vor und nach der Silylierung ("Silyl 8" der Firma Pierce Chemical Company, V.St.A.) wurden gleichfalls gemacht, um die Auswirkung der Silylierung auf die Beschleunigung des Ausflusses der Probe d.h. die Verfügbarkeit einer niedrigeren Probenheizvorrichtungstemperatur (S.H. Temperatur) zu demonstrieren.

Ferner wurde eine Reihe von Messungen an markiertem und nicht markiertem Naphtalin mit zwei Elementen der Struktur G vorgenommen, die jeweils Aggregate unterschiedlicher Länge vom gleichen Bestandteil wie bei den vorhergehenden Messungen, nämlich in einer Länge von 3 mm und 15 mm hielten. Die Ergebnisse sind in den Fig. 14 und 15 gezeigt, in denen die durchgehenden Kurven die markierte Substanz bezeichnen, während die gestrichelten Kurven für die nicht markierte Substanz gelten. Wie aus diesen Fig. hervorgeht, können beide Elemente mit MID-Einrichtungen zur quantitativen Auswertung der Substanzen bearbeitet werden, während die längere auch einer quantitativen Bestimmung durch Abtasten eines begrenzten Massenbereichs ausgesetzt werden kann, statt die MID-Einrichtung zu benutzen.

Anhand der Fig. 14 und 15 wird eine Eichkurve des Verhältnisses der Mengen zum Verhältnis der Spitzenhöhe gemäß Fig. 6 erstellt, in der der Varianzkoeffizient für das kürzere

Aggregat 0,5% beträgt, während er für das längere Aggregat 3,8% ist. Die Kurven selbst sind einander jedoch praktisch überlagert.

5. Elemente der Strukturen D-D'

- i) Aggregat: Die Bestandteile sind identisch mit den bei Elementen der Struktur C-C' verwendeten, jedoch ist ein zusätzliches Aggregat 2' im Zwischenbereich so angeordnet, daß die Probe mit einer Mikrospritze hinter das zweite Aggregat injiziert werden kann.
- ii) Gemessene Proben zum Erhalt ihrer TIM-Tabellen
 - a) Gemisch aus 3-Phenoxy-phenyl-propionitril (I) und Cholesterin (II) (Fig. 17),
 - b) Gemisch aus Naphtalin (I) und 3-Acetyl-diphenyläther (II) (Fig. 18) und
 - c) Gemisch aus Cyclohexanon-oxim (I) und 3-Acetyl-diphenyläther (II) (Fig. 19).

Die Ergebnisse sind jeweils im Gegensatz zu den Ergebnissen mit einem bekannten becherförmigen Halter gezeigt und das stützt die Vorteile, daß die Trennleistungen bei Benutzung von Probenhaltelementen gemäß der Erfindung deutlich verbessert sind. Es sei noch erwähnt, daß ein Element der Struktur D' mit einem langgestreckten Spitzenaggregat 2 und der Struktur D'' mit einem zusätzlichen Aggregat 2'' dazu geeignet ist, die Trennung noch deutlicher zu machen.

Es wurde eine weitere Messung an einem markierten und einem nicht markierten Naphtalin mit dem Element gemäß Struktur D" vorgenommen, welches das Spitzensegregat 2 und im Abstand davon (3,0 mm) ein weiteres Aggregat 2, einen gesinterten Körper aus Normalglaspulver mit einem Durchmesser von 2,0 mm und Längen von 2,0 und 1,5 mm aufweist. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der TIM-Tabelle gemäß Fig. 20 und die Eichkurve in Fig. 21 enthalten. Die Probe ist in einer Lösung aus Diäthyläther enthalten, der auf das zusätzliche Aggregat 2' aufgebracht wird. Auch wenn hier nicht auf tatsächliche Messergebnisse besonders hingewiesen wird, liegt auf der Hand, daß Elemente der Strukturen E-E' für die chromatographische Entwicklung einer Lösung benutzt werden können, wie das mit dem Element der Struktur B möglich ist, um nacheinander Verdampfung und Ionisierung der jeweiligen Bestandteile für die Massenspektrometrie zu ermöglichen. Das Halteelement der Struktur 11 eignet sich für einen zur Gaschromatographie analogen Vorgang jedoch ohne Trägergas innerhalb der Baueinheit des herkömmlichen Massenspektrometers.

Bei den als Beispiel angegebenen Messungen unter Benutzung des Elements gemäß der Erfindung wird 3-Phenoxy- α -methyl-benzylalkohol mit einem relativen Fehler von 0,2 bis 0,3% quantitativ bestimmt, während die gleiche Substanz im kernmagnetischen Resonanzspektrum (NMR) mit einem relativen Fehler von bis zu \pm 5% und in der IR-Spektrometrie mit einem relativen Fehler bis zu \pm 3% bestimmt werden kann. Bei Anwendung des Halteelements gemäß der Erfindung kann die Massen-

-
32
37

2845780

spektrometrie von Probengemischen auch mit einem relativen Fehler auf gleicher Höhe, d.h. von 0,2 bis 0,3% durchgeführt werden, ganz zu schweigen von der Bestimmung einer einzelnen Substanz.

909817/0925

-38-
Leerseite

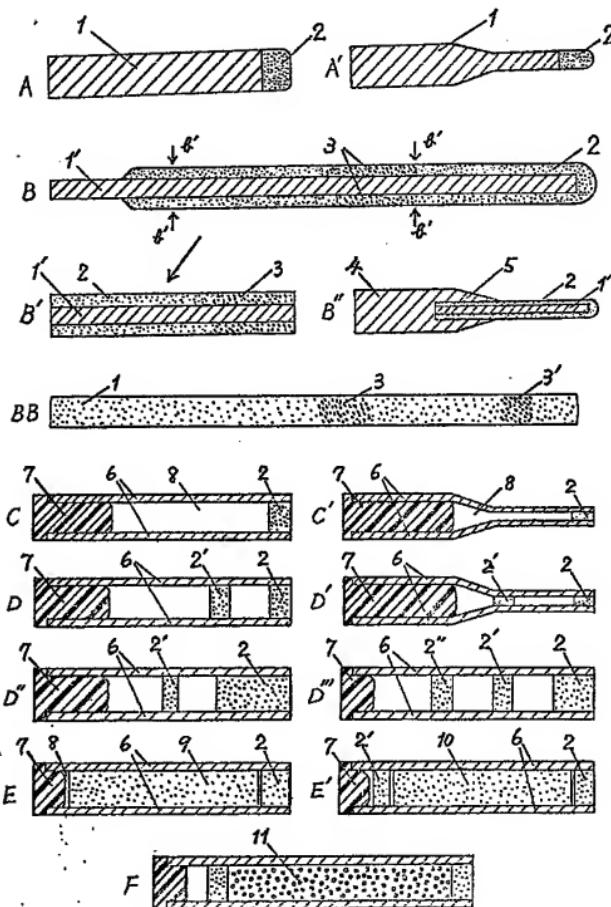
-45-

Nummer:
Int. Cl. 2:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

2845780

28 45 780
G 01 N 27/82
20. Oktober 1978
26. April 1979

FIG. I



909817/0925

2845780

FIG. 2

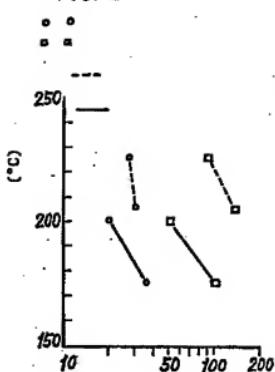


FIG. 3

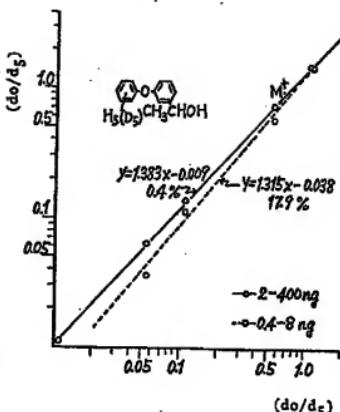
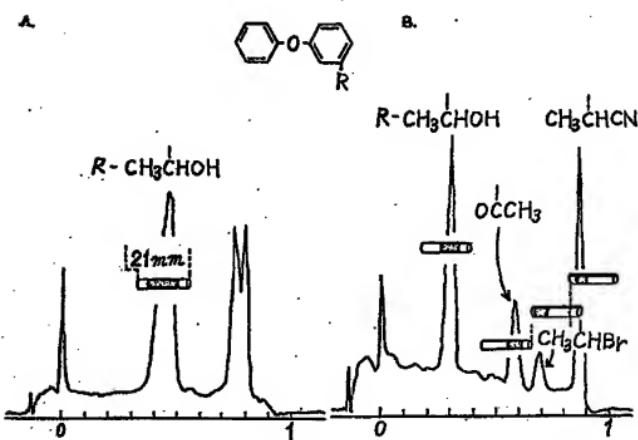


FIG. 6



-40-

2845780

FIG. 4

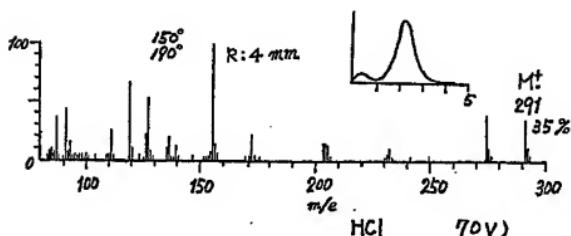
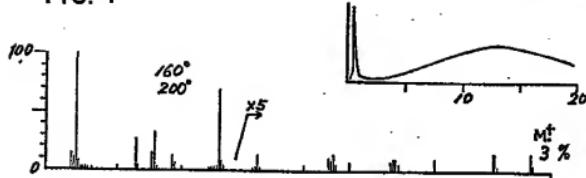
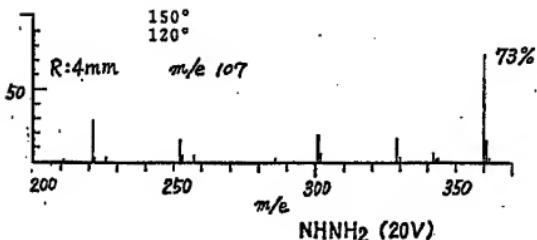
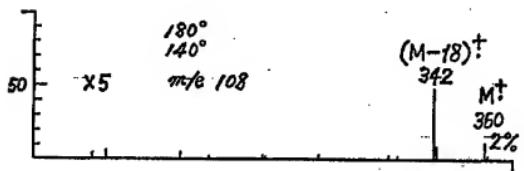


FIG. 5



909817/0925

-41-

FIG. 7

2845780

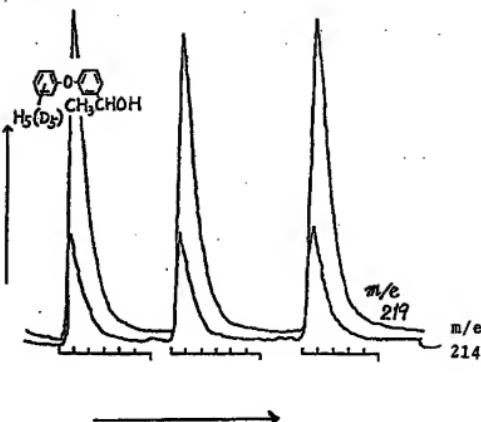
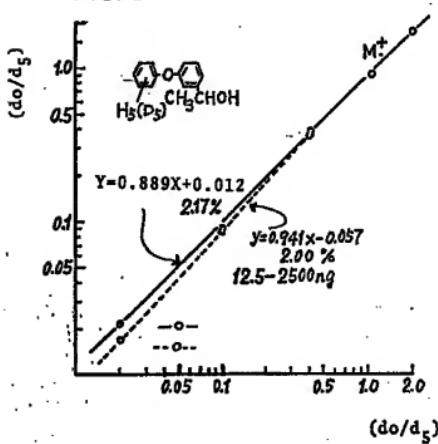


FIG. 8



909817/0926

GERMANY

-42-

FIG. 9

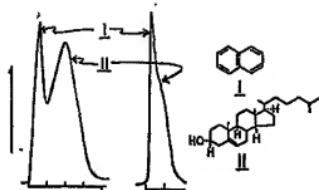


FIG. IO

2845780

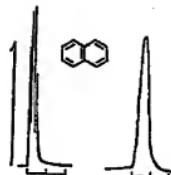


FIG. II

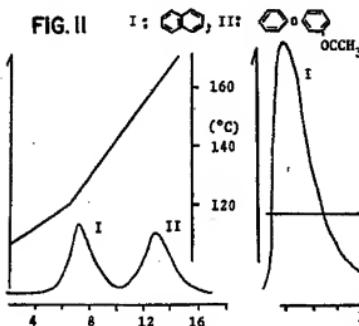


FIG. I2

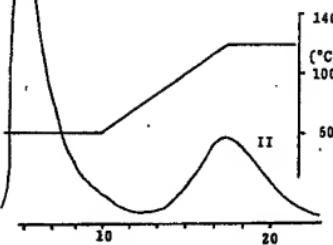
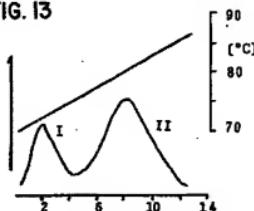


FIG. I3



909817/0925

-43-

2845780

FIG. 17

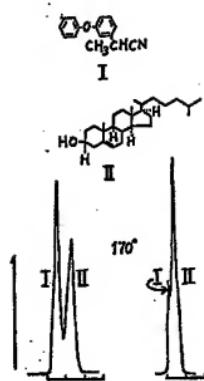


FIG. 14

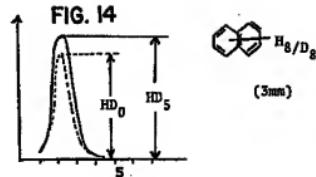


FIG. 15

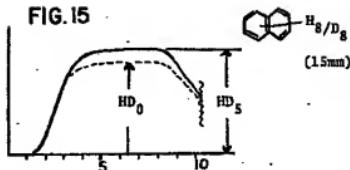


FIG. 18

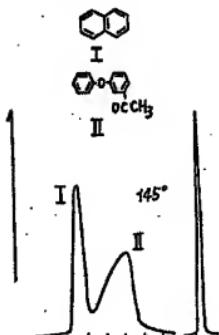


FIG. 19

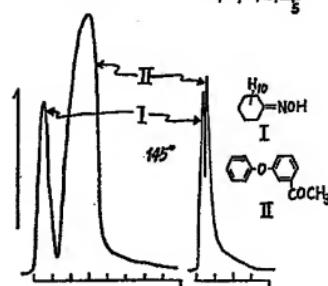
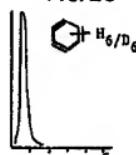


FIG. 20



909817/0925

-44-

FIG.16

2845780

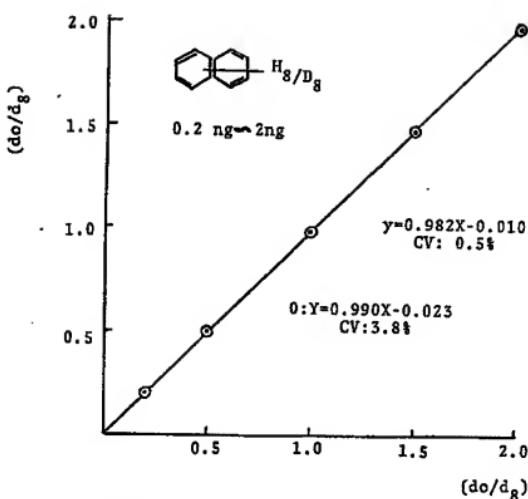
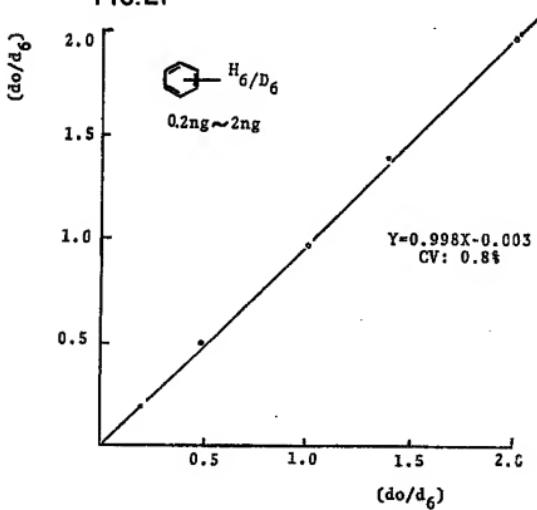


FIG.21



909817/0925